### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-209088

(43)Date of publication of application: 20.08.1993

(51)Int.Cl.

C08K 5/54 C08G 77/50 C08L 83/05 C08L101/02 C09K 3/10

(21)Application number : 04-040116

6.

(71)Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

29.01.1992

(72)Inventor: NODA KOJI

KUSAKABE MASATO FUJIMOTO KAZUHIDE YONEZAWA KAZUYA

### (54) CURABLE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition improved in surface tackfreeness after curing by mixing a compound containing alkenyl group(s), a compound containing hydrosilyl groups, a hydrosilylation catalyst and a surface tack modifier.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. total of a compound (A) which consists of a main chain comprising a polyether with a number—average molecular weight of 500 to 50,000 and has at least one alkenyl group in the molecule and a compound (B) which has at least two hydrosilyl groups in the molecule and a molecular weight of 500 to 50,000 is mixed with a hydrosilylation catalyst (C) in an amount of 10–1 to 10–8mol per mol of the alkenyl group of component A and 0.1–50 pts.wt. surface tack modifier (D).

JP,05-209088,A [CLAIM \* NOTICES \*

JPO and IMPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely. 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

### CLAIMS

[Claim(s)]

Claim 13A hardenability constituent which uses following four ingredient (A) – (D) as the main ingredients; [Claim 11A hardenability constituent which uses following a molecule, a compound which has at least one alkenyl group in a molecule, a compound which has at least two hydrosily groups in the (B) molecule, the (C) hydrosilylation catalyst, (D) surface tackiness modifier. [Claim 2]The constituent containing a storage stability improving agent according to claim 1. [Claim 3]The constituent according to claim 1 whose compound which has all at least one alkenyl in intramolecular is oligomer which a number average molecular weight comprises with a polyether main chain of 500–50000.

[Translation done.]

damages caused by the use of this translation. JPO and INPIT are not responsible for any

. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated

### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

which uses as the main ingredients the compound, the (C) hydrosilylation catalyst, and (D) surface tackiness least one alkenyl group in the (A) molecule in more detail, (B) It is related with the hardenability constituent modifier which have at least two hydrosily! groups in a molecule and in which the surface tackiness after Industrial Application]This invention relates to a hardenability constituent. The compound which has at hardening was improved.

surface. Thus, when surface tackiness remained and it uses for the use of a seal agent, a sealing material, a considered as a constituent in which the deployment to various uses is expected. However, in many cases, mentioned (A) - (C) ingredient as the main ingredients has fast curability at an elevated temperature, it is paint, the heat-resistant masking tape for printed circuit boards, etc., problems, such as adhesion of dust, this constituent had after hardening the big fault that adhesiveness (surface tackiness) remained in that Description of the Prior ArtJConventionally, since the hardenability constituent which uses above earth and sand, etc. or a substrate comrade's adhesion, arise, and it is not desirable.

Problem to be solved by the invention]This invention provides the hardenability constituent in which the surface tackiness after hardening does not remain in view of the above-mentioned actual condition.

Means for solving problem] That is, this invention makes the contents the hardenability constituent which uses following four ingredient (A) - (D) as the main ingredients

compound to an organic polymer can be used. It is formula (1) although there is no restriction in particular as (A) The compound which has at least one alkenyl group in a molecule, the compound which has at least two hydrosilyl groups in the (B) molecule, the (C) hydrosilylation catalyst, (D) surface tackiness refining material [0005]As a compound which is the (A) ingredient of this invention and which has at least one alkenyl group in a molecule, there is no restriction in particular and various kinds of things from a low molecular weight an alkenyl group.

Chemical formula 1]

-0=0

[0007](the alkenyl group shown by hydrogen or methyl group) is preferred for R<sup>1</sup> among a formula. (A) When an ingredient is described concretely, it is formula (II) first.

Chemical formula 2]

 $(H_2C = C - R^2 - 0)_AR^3$  (11)

and a are positive integers. The compound which has an ether bond expressed is mentioned. Among formula nydrocarbon group of the carbon numbers 1-20.) As for R<sup>3</sup>, aliphatic series or an aromatic organic group, [0009] (As for  $\mathbb{R}^1$ , one or more ether bonds may contain hydrogen or methyl, and  $\mathbb{R}^2$  by the divalent

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?atw\_u=http%3A%2F%2Fw2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/02/17

# P,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

(II), although  $\rm R^2$  expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1–20, in  $\rm R^2$ , one or more ether bonds may contain it Are concrete, [0010]

- CH2CH2-, - CH2CH2CH2-, Chemical formula 3]

- CH2CHCH2-, - CH2CH2CH2CH4-,

[0011]\*\*\*\* is mentioned.  $-CH_2-$  is preferred from the ease on composition.  $\mathbb{R}^3$  is an organic group of aromatic series or an aliphatic series system among formula (II). If shown concretely, [0012]

CH3-. CH, CH2-. CH3CH2CH3-.

[0013]

[Chemical formula 5

[0014]\*\*\*\* is mentioned. The following are [ among these ] preferred.

[Chemical formula 6] - Cll cH1 - , CH1

$$-\langle\bigcirc\rangle - cH_{\bullet} -\langle\bigcirc\rangle - cH_{\bullet} -\langle\bigcirc\rangle - cG_{\bullet} -\langle\bigcirc\rangle - cH_{\bullet} -\langle\bigcirc\rangle - cH_{\bullet}$$

[0016]R<sup>3</sup> may be an organic polymer and can use various kinds of things. First, as a polyether system polymer, a polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxy tetramethylen, a polyoxyethylene polyoxypropylene copolymer, etc. are used suitably, for example. As a polymer with other principal chain skeletons, condensation with dibasic acid, such as adipic acid, and a glycol, Or the polyester system polymer, ethylene-propylene system copolymer which are obtained by the ring opening polymerization of lactone, The

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/02/17

# JP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

copolymer of polyisobutylene, isobutylene, etc., polychloroprene, A copolymer with polyisobutylene, isobutylene, etc., A copolymer with polybutadiene, butadiene, acrylonitrile, styrene, etc., A copolymer with polybutadiene, butadiene, styrene, acrylonitrilie, etc., Polyisoprene, polybutadiene, isoprene, or butadiene and acrylonitrilie. The polyloffine sacrylonitrilie, and polymer produced by polymer produced by polymer produced by polymer produced by acrylic ester produced by acrylic ester, ethyl acrylate, and butyl acrylate, and acrylic ester system copolymer with vinyl acetate, acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene, etc., the graft polymer produced by polymerizing the vinyl monomer in the inside of said organic polymer, a polysulfide system polymer, the nylon 6 by the ring opening polymerization of epsilon caprolactam, Nylon 12 by the ring opening polymerization of hexamethylenediamine, Nylon 66 by the condensation polymerization of sebacic acid, Nylon 11 by the condensation polymerization of epsilon—amino RAURO lactam, Polyamide system polymers, for example, the polycarbonate system polymer manufactured by carrying out condensation polymerization from bisphenol A and a carbonyl chloride, such as copolyamide which has a two or more-ingredient ingredient among the above-mentioned nylon, a diallyl phthalate system polymer, etc. are illustrated. Next, general formula (III)

[Chemical formula 7] R ' '

$$(H_zC = C - R^z - 0 - C)_A R^4 \qquad (111)$$

[0018](As for R<sup>1</sup>, hydrogen or a methyl group, and R<sup>2</sup> may contain one or more ether bonds by a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1–20.) As for R<sup>4</sup>, aliphatic series or an aromatic organic group, and a are positive integers. A compound which has an ester bond expressed is mentioned. R<sup>2</sup> is the same as that of R<sup>2</sup> in formula (II) among formula (III). an aromatic system waits for R<sup>4</sup> — it is 1 — a tetravalent organic group of a \*\*\*\*\*\*\* system. If shown concretely, [0019]

CH, CH, CHCH -, CH, CH, = CHCH-, - CH2CH -

CH3 - CH-,  $CH_3(CH_3)_7CH = CH(CH_3)_7 -$ ,  $\langle \bigcirc \rangle - CH_3 -$ .

(O)— CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> --.

[0020] [Chemical formula 9]

JP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

シーペ 81/5

**6/18 ペーツ** 

CH, CH, - CH (O) . Br (O) .

C1 — CHCH2 .

CH3 CCH2 -CH3 - CH-, [0021]\*\*\*\* is mentioned. The following are [ among these ] preferred.

[Chemical formula 10]  $- (CH_2)_2 -, - (CH_2)_3 -, - (CH_2)_6 -,$ 

 $[0023]R^4$  may be an organic polymer and can use conveniently all the organic polymers illustrated with the ether system compound of formula (II). Next, general formula (IV) [0024]

[Chemical formula 11]

 $(H_*C=\dot{C})_*R^5$ 

(18)

positive integer) is mentioned [hydrogen or a methyl group, and  ${\rm R}^5$  ]. The inside of formula (IV) and  ${\rm R}^5$  are [0025]As for aliphatic series or an aromatic organic group, and a, as for (R<sup>1</sup>, the compound shown by in a concrete target, although aliphatic series or an aromatic organic group is expressed, [0026] [Chemical formula 12]

パーペーパ

(CH;),CHCH;-JP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

CH, CH, CH-(n=1~10)

(CH3)2CHCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - , CH3CH2CH-CH, CH,

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC - . - (CH<sub>2</sub>) , - (n=1~10). - CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH, CH,

- CH2 - CHCH2CH2 -- CH2CH-CHCH3-

- CH2CH2-,

[Chemical formula 13]

C.H. - CHCH -

JP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

(O)— CH, CH, -

 $-CH_2CH_2$   $-\langle \bigcirc \rangle$   $-CH_2CH_2$  -.

— CH CH 2 —  $\bigcirc$ 

〇〇〇 などが帯げられる。

これらのうちで、 - (CHg) , - (n=1~10),

·- tH3 tH3 — - CH1 CH2 - CH, CH, -(O) - CH, CH, -.

が好ましい。

さらに - (CH:), - (n=1~10) が特に好ましい。

 $10028]{\rm R}^5$  may be an organic polymer and can use conveniently all the organic polymers illustrated by explanation of formula (II).

(A) As an example of an ingredient, it is general formula (V) further.

[Chemical formula 14]

 $(H_{\mathfrak{L}}C = C - R^{\mathfrak{L}} - OCO)_{\mathfrak{L}} R^{\mathfrak{L}}$ 

 $\widehat{S}$ 

[0030](As for R<sup>1</sup>, hydrogen or a methyl group, and R<sup>2</sup> may contain one or more ether bonds by the divalent and a are positive integers. The compound which has carbonate combination expressed is mentioned.  ${
m R}^2$  is hydrocarbon group of the carbon numbers 1–20.) As for R<sup>6</sup>, aliphatic series or an aromatic organic group, the same as  $\rm R^2$  in formula (II) among a formula. As  $\rm R^6$ , [0031]

**10/18 ペーツ** 

[Chemical formula 15]  $\text{CH}_{2}-, \quad \text{CH}_{3}\text{CH}_{2}\text{CH}_{2}-, \quad \text{CH}_{5}\text{CH}_{2}\text{CH}_{2}-,$ 

Chemical formula 16]

**%ー% 8/6** 

[0034]\*\*\*\* is mentioned. Especially the following are [ among these ] preferred. [0035]

JP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

Chemical formula 18] - CH, CH, OCH, CH, - - CH, CH, OCH, CH, OCH, CH,

— СН2 СНОСН2 CH —

.0037]As a method of introducing an alkenyl group after a polymerization, For example, an alkenyl group can as acrylic acid, methacrylic acid, vinylacetic acid, acrylic acid chloride, and an acrylic acid star's picture, The which show reactivity to the above-mentioned functional group. The unsaturated fatty acid of  ${
m C_3-C_{20}}$ , such functional groups, such as a hydroxyl group and an alkoxide group, and the organic compound which has an allyichloro formate, allylbromo formate, An allyl chloride, an allyl star's picture, vinyl(chloromethyl) benzene, explanation of formula (II). (A) As an ingredient, when using an organic polymer, what is proposed variously can be used about the method of introducing an alkenyl group into a polymer, but it can divide roughly into be introduced into an end, a main chain, or a side chain by making the active group which shows reactivity to an end, a main chain, or a side chain to the above-mentioned functional group at the polymer which has alkenyl group react. As an example of the organic compound which has the active group and alkenyl group unsaturated fatty acid substitution carbonic acid halide of  $C_3$ – $C_{20}$ , such as acid halide, an acid anhydride, the method of introducing after a polymerization, and the method of introducing during a polymerization. Ally (chloromethy) benzene, ally (bromomethy) benzene, Ally (chloromethy) ether, ally (chloromethoxy) [0036]R<sup>6</sup> may be an organic polymer and can use conveniently all the organic polymers illustrated by benzene, 1-butenyl (chloromethyl) ether, 1-hexenyl(chloromethoxy) benzene, allyloxy (chloromethyl) benzene, etc. are mentioned.

which has a low alkenyl group of radical reactivity in molecules, such as allyl methacrylate and allyl acrylate, 000–20000 is preferred. Although it may be in a molecular terminal or may be in a molecule, when creating a rubber-like hardened material using a constituent of this invention, since effective-network-chain length [0038]As a method of introducing an alkenyl group during a polymerization, For example, a vinyl monomer [0040] Although there is no restriction in particular as an organic compound which is the (B) ingredient of polymer and arbitrary things of 500–50000 can use a molecular weight conveniently, especially a thing of when manufacturing by a radical polymerization method, An alkenyl group can be introduced into a main .0039]Although a line or a letter of branching may be sufficient as an alkenyl-group content organicity chain of a polymer, or an end by using radical chain transfer agents, such as allyl mercaptan. becomes long, a direction in a molecular terminal is preferred [ an alkenyl group ]

this invention and which has at least two hydrosilyl groups in a molecule, if a basis containing a hydrosilyl group is illustrated concretely, [0041]

JP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

- Si(H), (CH3)2-1, - Si(H), (C2H6)2-1, - Si(H), (C4H6)3-1

(n=1~3), - SiH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)などのケイ素原子1個だけ含有する

ヒドロシリル基、-Si(CH\*),2Si(CH\*),4H, -Si(CH\*),4CH,CH,Si(CH\*),7H,

- Si(CH,),SiCH,H2,

- Si (CH<sub>3</sub>) 2 - (CH<sub>4</sub>) 14.

- Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>,

 $- Si (CH_3)_2 OC = NSi (CH_3)_2 H$ 

 $-\operatorname{Si}(CH_3)_2N = \overset{.}{C}0\operatorname{Si}(CH_2)_2H$ 

[0042]A basis containing which two silicon atoms, [0043] [Chemical formula 20]  $$\rm R$ 

organic group of 1–10, and each R may be the same or may differ. m and n are positive integers and are 2<=m+n<=50. [0044]among a formula, R is a basis as which H, OSi(CH $_3$ )  $_3$ , and a carbon number are chosen from an

Chemical formula 21]

(K, m, n は上鴨に回じ)

$$\begin{cases} (0-\frac{R}{2}i) \xrightarrow{\pi} (0-\frac{R}{2}i) \xrightarrow{p} R \\ \\ Si \end{cases}$$

[0046](the inside of a formula, and R -- the above -- the same -- a positive integer, n, p, and q of m are 0 or a positive integer -- 1 $\langle$ =m+n+p+q $\langle$ =50 [ and ])

Chemical formula 22] [0047]

branching, and various kinds of annular multivalent hydrogen siloxanes which are shown are mentioned. A point that there are few possibilities of spoiling compatibility over an ingredient, 500 or less are desirable, [0048](the inside of a formula, and R -- the above -- the same -- m is a positive integer and n is 0 or a positive integer -- 2<=m+n<=50 [ and ]) etc. -- a basis etc. which were derived from a chain, a letter of hydrosilyl group content compound of this invention among various kinds of above-mentioned hydrosilyl groups, (A) As for a molecular weight of a portion of a basis which constitutes a hydrosilyl group from a and the following of a thing are preferred if the reactivity of a hydrosilyl group is also further taken into consideration.

Chemical formula 23]

$$\begin{cases} 0 - \frac{CH_3}{3} \\ -\frac{CH_3}{4} \\ 0 - \frac{S}{3} \\ -\frac{CH_3}{4} \end{cases}$$

$$(0 - \frac{S}{3} \\ -\frac{CH_3}{4} \\ -\frac{CH$$

[0050](The inside of a formula and p are 0 or a positive integer, and a positive integer and q are 2<=p+q<=4)

Chemical formula 24]

IP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

$$\begin{array}{c} CH_{s} \\ -Si \\ -Si \\ CH_{s} \\ 0 \\ + \begin{cases} Si - 0 \\ Si - 0 \\ Si - 0 \\ Si \\ \end{array}$$

invention by a hydrosilylation reaction under hydrosilylation catalyst existence, if there is less number of this restriction in particular as a hydrosilyl group content compound of an ingredient, various kinds of compounds mutually the same, even if they differ, they are not cared about. (B) the number of the total hydrosilyl group good, 2–15 pieces are preferred and especially 3–12 pieces are preferred. In mixing with the compound ((A) contained in an ingredient — at least -- the inside of one molecule -- two pieces -- with -- although it is increases more than 15, the stability of the (B) ingredient worsens, moreover, a lot of hydrosilyl groups will [0052]When two or more hydrosilyl group content groups exist in the same molecule, even when they are hydrosilyl group than two, it will cause curing failure in many cases. If the number of this hydrosilyl group remain in a hardened material, and after hardening will cause a void and a crack. (B) Although there is no from the thing of low molecular weight to a polymer can be used. It is formula (VI) when it illustrates ingredient) containing an alkenyl group and stiffening the hydrosilyl group content compound of this concretely.

[Chemical formula 25]

$$(X - CH_2CH - R^2 - 0) - R^3 \qquad (VI)$$

[0054](The basis and  $\mathsf{R}^1$  which have one or more hydrosilyl groups of the above [  $\mathsf{X}$  ] among a formula,  $\mathsf{R}^2$  , and  $\rm R^3$ ) The respectively same thing as  $\rm R^1$  in formula (II),  $\rm R^2$ , and  $\rm R^3$  can be used. The compound, formula (VII) which have an ether bond expressed [0055]

[Chemical formula 26]

R

|
(
$$X - CH_2CH - R^2 - 0C$$
), - R

(VII)

[0056](The basis and  $extst{R}^1$  which have one or more hydrosily! groups of the above  $[ extst{ X} extst{ ]}$  among a formula,  $extst{R}^2$  , and  $\mathbb{R}^4$ ) The respectively same thing as  $\mathbb{R}^1$  in formula (III),  $\mathbb{R}^2$ , and  $\mathbb{R}^4$  can be used. The compound, formula (VIII) which have an ester bond expressed

(7111) [Chemical formula 27] (X - CH2CH), - R<sup>5</sup> [0058](the respectively same thing as R<sup>1</sup> in formula (IV) and R<sup>5</sup> can be used for the basis and R<sup>1</sup> which have one or more hydrosilyl groups of the above [ X ], and  $\mathsf{R}^5$  among a formula.) — the compound of the hydrocarbon system expressed -- further -- formula (IX)  $(X - CH_2CH - R^2 - OCO)_a - R^a$ Chemical formula 28]

and  $R^9$ ) The respectively same thing as  $R^1$  in formula (V),  $R^2$ , and  $R^6$  can be used. The compound which has [0060](The basis and  $\mathsf{R}^1$  which have one or more hydrosilyl groups of the above [ X ] among a formula,  $\mathsf{R}^2$  , carbonate combination expressed can be mentioned. :0061](B) When using an organic polymer as an ingredient, a line or the letter of branching may be sufficient as a polymer, and the arbitrary things of 500–50000 can use a molecular weight conveniently, but especially the thing of 500–20000 is preferred. (B) Although it may be in a molecular terminal or may be in a molecule, network-chain length becomes long, the direction in a molecular terminal is preferred [ the hydrosilyl group arbitrary methods as a manufacturing method of an ingredient. For example, the method of processing the organic compound which has a Si-Cl basis in (i) intramolecular with reducing agents, such as LiAlH<sub>4</sub> and when producing a rubber-like hardened material using the constituent of this invention, since effectiveof an ingredient ]. (B) What is necessary is for there to be no restriction in particular and just to use NaBH4, and returning the Si-Cl basis in this compound to a Si-H group, (ii) A method to which the

compound which has simultaneously the functional group Y and hydrosilyl group which react to the abovecompound which has at least two hydrosilyl groups to an organic compound with an alkenyl group, after a mentioned functional group at an organic compound with the functional group X in intramolecular and intramolecular is made to react, (iii) By carrying out selection hydrosilylation of the poly hydrosilane reaction can consider how to make a hydrosilyl group remain in the molecule of this compound etc. Especially the method of (iii) is [ among these ] preferred.

0062](A) Although arbitrary things are combinable as combination of an ingredient and the (B) ingredient, it that the (A) ingredient is a polypropylene oxide system polymer also in it. (A) Since the crosslinking density compounds becomes high and becomes weak, as a hardenability constituent for printed circuit board heatis preferred that both the (A) ingredient, and (B) both [ either or ] are organic polymers, and it is preferred of the hardened material obtained as both an ingredient and the (B) ingredient are low molecular weight resistant masking tapes, it is not desirable.

which made carriers, such as a simple substance of platinum, alumina, silica, and carbon black, support solid  ${\tt complex} \longrightarrow \{--\text{ for example, a Pt(CH}_2 = \text{CH}_2\text{) }_2\text{(PPh}_3\text{) }_2\text{Pt}\text{(CH}_2 = \text{CH}_2\text{) }_2\text{Ol}_2\text{]; platinum-vinyl siloxane complex }_2\text{CM} = \{--\text{ for example, a Pt(CH}_2 = \text{CH}_2\text{) }_2\text{Pt(CH}_2 = \text{CH}_2\text{) }_2\text{Ol}_2\text{]; platinum-vinyl siloxane complex }_2\text{CM} = \{--\text{ for example, a Pt(CH}_2 = \text{CH}_2\text{) }_2\text{Pt(CH}_2 = \text{CH}_2\text{) }_2\text{Pt(CH}$ [0063]As a hydrosilylation catalyst which is the (C) ingredient of this invention, a complex with the thing platinum, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., and a platinum-olefin

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/02/17

P,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

slcoholate catalyst indicated in United States patent 3159601st of Ashby (Ashby), the platinum-hydrocarbon platinum compound, RhCl(PPh<sub>3</sub>) 3, RhCl<sub>3</sub>, RhIAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AICl<sub>3</sub>, and PdCl<sub>2m4</sub>2H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, etc. are mentioned. These catalysts may be used alone, and even if it uses two or more sorts together, they are not cared about. Chloroplatinic acid, a platinum-olefin complex, a platinum-acetylacetonato complex, and example, Pt(PPh<sub>3</sub>) 4, Pt(PBu<sub>3</sub>) 4); platinum-phosphite complex (for example, Pt) [P (OPh<sub>3</sub>]) 4 (the inside of a Description of Modic (Modic) is also useful in this invention. As an example of catalysts other than a dichloroplatinum in which Ph expresses a phenyl group and n and n express an integer, The platinum (Lamoreaux) is also mentioned. The platinum chloride-olefin complex indicated in the US,3516946,B [-- for example,  $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2\ Vi)_m$  and  $Pt_n[(MeViSiO)_4]_m]$ ; platinum-phosphine complex (for formula, and Me — a methyl group and Bu — a butyl group and Vi — a vinyl group.) The dicarbonyl complex indicated in the No. 3159662 Description, and the US,3220972,B Description of RAMORO a platinum-vinyl siloxane complex are preferred from a point of catalytic activity.

[0064]Although there is no restriction in particular as a catalyst amount, it is good to use in the range of  $10^\circ$  $-10^{-8}$ mol to 1 mol of alkenyl groups in the (A) ingredient. It is good to use in the range of  $10^{-3} - 10^{-6}$ mol preferably. If less than 10<sup>-8</sup>mol, hardening will not fully advance. It is better for a hydrosilylation catalyst to hardenability constituent hardens by the addition reaction of the Si-H group to an alkenyl group using a be expensive generally and to be corrosiveness, and not to use for a large quantity from 10<sup>-1</sup>mol, since hydrogen gas is emitted in large quantities and a hardened material may foam. In this invention, since a precious metal catalyst, a cure rate is dramatically quick, and when performing line production, it is

Benzothiazole, thiazole, dimethylmalate, 2–pentene nitril, 2, and 3–dichloropropene etc. are mentioned, and in particular, in respect of coexistence of pot life/fast curability, although a thiazole is preferred, specifically, it phenomena, such as viscosity increase and gelling, will be seen. Therefore, it is preferred to make a storage is not necessarily limited to these. The amount of the storage stability improving agent used can be chosen ingredient. This is because hardening will be checked by less than 10<sup>-6</sup>mol if the storage stability of the (B) nygroscopic surface moisture mixes, the conversion to Si-OH radical of a Si-H group will take place, and almost arbitrarily, as long as it distributes uniformly for the (A) ingredient and the (B) ingredient, but it is [0065](B) Since the hydrosilylation catalyst is included in the (B) ingredient also after the reaction when selection hydrosilylation, if the stability is not good, and generally neglects it for a long period of time or organophosphorus compound, an organosulfur compound, a nitrogen containing compound, a tin series ingredient is not fully improved but exceeds  $10^{-1}$ mol. A storage stability improving agent may be used manufacturing the hydrosily! group content compound which is an ingredient by the above-mentioned preferred to use in the range of  $10^{-6}$  –  $10^{-1}$ mol to 1 mol of Si-H group content compounds of the (B) compound, organic peroxide, etc. containing aliphatic unsaturated bonds can be used conveniently. stability improving agent contain in the (B) ingredient. As such a compound, a compound, an independently, or may mix and use two or more sorts.

0066]As a surface tackiness modifier which is the (D) ingredient of this invention, An ester compound which inexpensive, practically simple as a (D) ingredient, and most desirable, They are natural unsaturation fats and given, high-class unsaturated fatty acid, such as oleic acid, linolic acid, linolenic acid, eleostearic acid, licanic molecular weights 1000–20000 which has crystallinity is mentioned, and these have the prominent effect of vanishing surface tackiness after hardening of this constituent. When an example of an ester compound is SORUBIDDO, and a silicon atom. As mentioned above, although the condensation reaction of unsaturation oils, such as linseed oil which uses as the main ingredients triglyceryl ester which is ester of unsaturation alcohol, such as trihydric alcohol, such as glycerin and trimethylolethane, and pentaerythritol, There is an compound etc. which have a hydroxyl group via an organic group combined with 6 value alcohol, such as glycol, Dinydric alcohol, such as propylene glycol and a butylene glycol, trimethylolpropane, Tetravalent uses ester of unsaturation higher fatty acid and alcohol as the main ingredients, or the oligomer of the acid, recinoleic acid, and arachidonic acid, Monohydric alcohol, such as methanol and ethanol, ethylene ester compound which consists of a reaction condensate with alcohol chosen from an organic silicon higher fatty acid and the alcohol may be carried out and the (D) ingredient may be manufactured, one higher fatty acid and glycerin, tung oil, soybean oil, castor oil, drying castor oil, fish oil, hempseed oil, cottonseed cake oil, and tall oil.

crystallinity [ like polycaprolactone and a polytetramethylene glycol ] in which the principal chain skeleton is 0067]As an example of oligomer, the oligomer of the molecular weights 1000-20000 which has the

is mentioned. (D) The amount of ingredient used has the desirable range of 0.1 – 50 weight section to aforementioned (A)+(B) ingredient 100 weight section. the Reason is for physical properties after hardening of this constituent to fall remarkably, if more [ if there are few (D) ingredients than 0.1 weight sections, an effect of surface tackiness disappearance after hardening is not enough, and ] than 50 weight sections. [0068]To a hardenability constituent of this invention, a bulking agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, paints, a surface-active agent, a plasticizer, a silane coupling agent, etc. may be added suitably if needed. As an example of said bulking agent, silica impalpable powder, calcium carbonate, clay, talc, titanium oxide, a flower of zinc, diatomite, barium sulfate, carbon black, etc. are mentioned, for example.

Working example.]Next, although an embodiment explains a constituent of this invention concretely, this

invention is not limited only to these embodiments. In accordance with a method indicated by synthetic example 1 JP,53–134095,A, polyoxypropylene which has

an allyl type olefin group at the end was compounded. A polyoxypropylene glycol and powder caustic alkali of sodium which are the average molecular weight 3000 were agitated at 60 \*\*, it reacted by having added bromochloromethane, and a molecular weight was increased. Next, an allyl chloride was added and allyl etherification of the end was carried out at 110 \*\*. This was processed with aluminum silicate and refining end allyl etherification polyoxypropylene was compounded. An average molecular weight of this polyether was 7960, and 92% of ends were olefin groups from iodine value. Viscosity by E type viscosity system was 130 poise (40 \*\*).

[0070]What attached the equalization dropping funnel, the thermometer, the magnetic chip, and the glass stopper for the condenser tube with the method tap of three was prepared for 4 mouth flask of 2200 ml of synthetic examples. It is an annular polyhydrogen siloxane under N<sub>2</sub> atmosphere.[0071]

Chemical formula 29]

.2-dimethoxyethane) I in 30 ml of toluene were taught into the dropping funnel. The flask was attached to a 50 \*\* oil bath, and this toluene solution was dropped over 2 hours into the flask under N, atmosphere. When ended at this time. This toluene solution that the reaction ended was dried by  ${\sf Na_2SO_4}$  after washing with an chloroplatinic acid catalyst solutions (solution which melted H,PtCl<sub>s and</sub> 6H<sub>2</sub>O 1g in 1 g of ethanol and 9 g of toluene were taught in the flask. 2.76 g (20mmol) of 1,9-decadiene and the thing which dissolved 20micro of structure of a following formula. [n=1 (MW=998) is 53% and n= 2 (MW=1377) is 47%]. It turned out that it is a ammonium chloride saturated water solution (100mlx2) and exchange water (100mlx1).  ${\rm Na_{y}SO_{4}}$  was filtered 2170 cm<sup>-1</sup>. By comparing the intensity ratio (actual measurement 0.216) of the proton of the peak of Si-H, and removed, benzothiazole (13microl, 0.12mmol) was added, and a 9.11–g water–white liquid was obtained removal. The hydrosilyl group in this hydrocarbon system compound was checked as strong absorption of 0072](The Shin-etsu chemistry incorporated company make and LS8600) 12.03g (50mmol) and 20 ml of and Si-CH<sub>3</sub> with a calculative intensity ratio by 300-MHz NMR, this compound is averaged and has the measured, since absorption of the olefin near 1640 cm<sup>-1</sup> had disappeared thoroughly, the reaction was by evaporating and carrying out decompression degassing of the volatile matter content at 80 \*\* after mixture. When calculating the number of the Si-H groups in a unit weight based on this, it was 0.769 it was made to react at 50 \*\* after the end of dropping for further 1 hour and the IR spectrum was

[0073]The organic polymer ((A) ingredient) obtained in Embodiment 1 – the example 1 of 8 composition, the Si-H group content compound obtained in the synthetic example 2 ((B) ingredient), A hindered phenolic antioxidant (Ciba-Geigy IRUGA NOx 1010), After measuring the quantity which shows a chloroplatinic acid catalyst solution ((C) ingredient), (the thing which dissolved H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and 6H<sub>2</sub>O 1.0g in 99 g of ethanol), a thiazole, and a surface tackiness modifier ((D) ingredient) in Table 1 1% and mixing well, it defoamed under decompression. Slushed the constituent after degassing into the mold of about 2-mm thickness, it was made to harden for 10 minutes in 130 \*\* oven, and the sheet-shaped hardened material was created. Surface tackiness was investigated for the surface of the obtained sheet by finger touch, and the result was shown

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_cjje?atw\_u=http%3A%2P%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/02/17

## JP,05-209088,A [DETAILED DESCRIPTION]

in Table 1.

.0074]Except not using a comparative example 1 surface-tackiness modifier, it carried out like Embodiment 1, and the result was combined with Table 1 and shown.

[0075] [Table 1]

医酸酚 I **₽[** '0 3.85 ₽0 '0 **ซ**โ 49 3 8 PTMC ខរ ₽I '0 3.85 01.0 0 0.04 ひなり全 L PTMG ่รเ PI '0 3.85 0, 40 PO .0 3 ひなり金 9 苗豆大 រប ₽I '0 3.85 0,40 ₽0.0 0 g 15 PI '0 3.85 断豆大 7 **\$0.0** 07.0 Þ ₱I °0 3.85 0°04 0.12 赿豆大 15 3 丰 15 ₽I.0 3'82 ε 0° 40 퐦 0 ₽0:0 ઢ 발 15 ₽I "O 3'82 7 0.04 0,40 Ψ 3, 85 I 15 ₱1°0 21 .0 땢 幽 3 ₽0:0 つなり金 C **Æ**∯ ( µ 1) (8) (8) 罍 (8) 喜重 늄 (8) 曹事 薕 酥 (8) 養蓮 11-1:T+ 4で4面素 隐藏実 B成分 **役類 A** 低類 d

[Effect of the Invention]It turns out like [ it is \*\*\*\*\*\* also from the result of Table 1 in the hardenability constituent of this invention, and ] that the surface tackiness after hardening is improved sharply. When surface tackiness decreases sharply, it is useful for extensive uses, such as a sealing material, a seal agent, a paint, a coating agent, rubber for casting, and a heat-resistant masking tape for printed circuit boards.

[9076]

[Translation done.]

### (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平5-209088

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C08K 5/	54 KCD	7167-4 J		
C08G 77/	50 NUM	8319-4 J		
C08L 83/	05 LRR	8319-4 J		
101/	02 LSY	7167-4 J		
C09K 3/	10 Z	9159-4H		
			審査請求 未請求	請求項の数3(全18頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平4-40116		(71)出願人	000000941
				鐘淵化学工業株式会社
(22)出願日	平成 4年(1992) 1	月29日		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
			(72)発明者	野田 浩二
				兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21
			(72)発明者	日下部 正人
				兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17
			(72)発明者	藤本 和秀
				兵庫県神戸市長田区大橋町3丁目2-4-
				407号
			(72)発明者	米沢 和弥
				兵庫県神戸市垂水区つつじが丘 5 -12-11
			(74)代理人	弁理士 伊丹 健次

### (54)【発明の名称】 硬化性組成物

### (57)【要約】

【構成】 下記の4成分(A)~(D)を主成分とする 硬化性組成物;

- (A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する 化合物、
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有す る化合物、
- (C)ヒドロシリル化触媒、
- (D)表面タック改質剤。
- 【効果】 硬化後の表面タックが大巾に改善される。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の4成分(A)~(D)を主成分とする硬化性組成物;

- (A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する 化合物。
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物。
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D)表面タック改質剤。

【請求項2】 更に貯蔵安定性改良剤を含有する請求項 10 】記載の組成物。

【請求項3】 分子内に少なくとも1個のアルケニル共を有する化合物が、数平均分子量が500~50000のポリエーテル主鎖により構成されるオリゴマーである請求項1記載の組成物。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、(A)分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、(B)分子中に少なくと 20も2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C)ヒドロシリル化触媒及び(D)表面タック改質剤を主成分とする、硬化後の表面タックが改良された硬化性組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、上記(A)~(C)成分を主成分とする硬化性組成物は高温で速硬化性を有するため、種々の用途への展開が期待される組成物として考えられている。しかしながら、この組成物は、多くの場合、硬化後にその表面に粘着性(表面タック)が残るという大き 30な欠点があった。このように、表面タックが残っていると、密封剤、シーリング材、塗料、プリント基板用耐熱マスキングテープ等の用途に用いた場合、塵埃や土砂などの付着、または基板同志の粘着等の問題が生じ好ましくない。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に 鑑み、硬化後の表面タックが残らない硬化性組成物を提 供するものである。

[0004]

**\*** 40

 $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,

CH<sub>3</sub>  $- \text{CH}_2 \text{CHCH}_2 - , - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - ,$   $- \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - , - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ 

【0011】などが挙げられる。合成上の容易さからー CH。 - が好ましい。式(II)中、R は芳香族または脂肪 族系の有機基である。具体的に示すならば、 \*【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記の 4成分(A)~(D)を主成分とする硬化性組成物を内 容とするものである。

2

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する 化合物。

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物。

- (C)ヒドロシリル化触媒、
- (D)表面タック改質材。

【0005】本発明の(A)成分である、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物としては特に制限はなく、低分子化合物から有機重合体に至る各種のものを用いることができる。アルケニル基としては特に制限はないが、式(I)

[0006]  
[
$$\{L_1\}$$
  
 $R_1$   
 $H_2C = C$  (I)

【0007】(式中、R'は水素またはメチル基)で示されるアルケニル基が好適である。

(A)成分を具体的に記述すると、まず、式(II) 【0008】 【化2】

$$(H_2C = C - R^2 - 0) \cdot R^3 \qquad ([])$$

【0009】(R<sup>1</sup>は水素またはメチル、R<sup>2</sup>は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合が含有されていてもよい。R<sup>2</sup>は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエーテル結合を有する化合物が挙げられる。式(II)中、R<sup>2</sup>は炭素数1~20の2価の炭化水素基を表すが、R<sup>2</sup>の中には、1個以上のエーテル結合が含有されていても構わない。具体的には、

[0010]

【化3】

50

[0013]

40 【化5】

【0014】などが挙げられる。これらのうちで、下記 \* [0015] のものが好ましい。 【化6】

(n は2~10の整数)

【0016】Riは有機重合体であってもよく、各種のも のを用いることができる。まず、ポリエーテル系重合体 としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシブ ロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチ レンーポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用さ れる。その他の主鎖骨格を持つ重合体としては、アジビ 50 クリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジ

ン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラ クトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、 エチレンープロビレン系共重合体、ポリイソブチレン、 イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロ プレン、ポリイソプレン、イソプレンとブタジエン、ア

エン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル等との 共重合体、ポリイソプレン、ポリブタジエン、イソプレ ンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、スチレンな どとの共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン 系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレートな どのモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル 酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート などのアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニ トリル、メチルメタクリレート、スチレンなどとのアク リル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でのビニ 10 ルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリサ ルファイド系重合体、ε-カプロラクタムの開環重合に よるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸 の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミン とセバシン酸の縮重合によるナイロン610、ε-アミ ノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ε-アミ ノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記 のナイロンのうち、2成分以上の成分を有する共重合ナ イロンなどのポリアミド系重合体、例えばビスフェノー

ルAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体などが例示される。次に、一般式(III)

[0017] [化7]

$$(H_2C = \frac{R^1}{C - R^2 - 0 - C})_*R^4 \qquad (III)$$

【0018】(R'は水素またはメチル基、R'は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。R'は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエステル結合を有する化合物が挙げられる。式(III)中、R'は式(II)におけるR'と同一である。また、R'は、芳香族系まては脂肪族系の1~4価の有機基である。具体的に示すならば、

[0019] [化8]

$$\bigcirc - \cdot \bigcirc - \circ \bigcirc - \cdot \bigcirc - \circ \bigcirc -$$

$$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7 - ,$$
  $CH_2 - ,$   $CH_3 - CH - ,$   $CH_3 - CH - ,$   $CH_3 - CH - ,$ 

[0020]

【化9】

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{12} \\ \text{NO}_2 \\ \text{N} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{CH_3} - \mathsf{CH} - , & \mathsf{CH_2} \mathsf{CCH_2} - \\ \downarrow & & \parallel \\ \mathsf{C1} & & 0 \end{array}$$

【0021】などが挙げられる。これらのうちで下記の \* 【0022】 ものが好ましい。 \* 【化10】

 $-(CH_2)_2$  -,  $-(CH_2)_3$  -,  $-(CH_2)_8$  -,

【0023】R'は有機重合体であってもよく、式(II) のエーテル系化合物で例示した有機重合体をすべて好適 に用いることができる。次に、一般式(IV)

[0024]

【化11】

$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
| \\
(H_{2}C = C)_{a}R^{5}
\end{array} \tag{IV}$$

【0025】(R'は水素またはメチル基、R'は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数)で示される化合物が挙げられる。式(IV)中、R'は脂肪族または芳香族の有機基を表すが、具体的には、

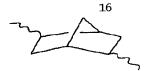
【0026】 【化12】

30

[0027]

【化13】

CeH5,



$$-CH_2CH_2$$
  $\longrightarrow$   $CH_2CH_2$   $-$  .



,などが挙げられる。

 $-(CH_2)_{\bullet} - (n=1\sim10)_{\bullet}$ 



$$- CH_2CH_2 \longrightarrow CH_2CH_2 - , - CH_2CH_2 \longrightarrow CH_2CH_2 - ,$$





が好ましい。

さらに-(CH<sub>2</sub>) n - (n=1~10) が特に好ましい。

【0028】R'は有機重合体であってもよく、式(II) \* (A)成分の具体例としては、さらに一般式(V) の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いること [0029] ができる。 \*40 【化14】

$$(H_{2}C = C - R^{2} - 0C0)_{a} R^{6}$$

$$(V)$$

【0030】(Pは水素またはメチル基、Pは炭素数1 ~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を 含有していてもよい。R'は脂肪族または芳香族の有機 基、aは正の整数。)で表されるカーボネート結合を有 50 【化15】

する化合物が挙げられる。式中、R'は式(II)中のR'に 同じである。また、Roとしては、

[0031]

18

 $CH_3 -$ ,  $CH_3CH_2 -$ ,  $CH_3CH_2CH_2 -$ .

[0032]

【化16】

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ C \\ CH_2 \end{array} \qquad CH_2 \longrightarrow C$$

21

【0034】などが挙げられる。これらのうち下記のものが特に好ましい。

[0035]

【化18】

- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-
- CH2CH2OCH2CH2OCH2CH2-

【0036】R<sup>®</sup>は有機重合体であってもよく、式(II)の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。(A)成分として、有機重合体を使用する場合、アルケニル基を重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後に導入する方法と重合中に導入する方法に大別することができる。

【0037】重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコ 20 キシド基等の官能基を有する重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基、及び、アルケニル基を有する有機化合物を反応させることにより、アルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸プロマイド等のC。-C20の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物や、アリルクロロホルメート、アリルブロモホ\*

\*ルメート等のC。-C20の不飽和脂肪酸潤換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

22

【0038】重合中にアルケニル基を導入する方法とし 10 ては、例えばラジカル重合法で製造する場合に、アリル メタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジ カル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマ ー、アリルメルカブタン等のラジカル連鎖移動剤を用い ることにより、重合体の主鎖、または、末端にアルケニ ル基を導入することができる。

【0039】アルケニル基含有有機重合体は、線状でも、枝分かれ状でもよく、分子量は500~50000の任意のものが好適に使用できるが、1000~2000のものが特に好ましい。アルケニル基は分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作成する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

【0040】本発明の(B)成分である、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する有機化合物としては特に制限はないが、ヒドロシリル基を含む基を具体的に例示するならば、

[0041]

【化19】

 $- Si(H)_n (CH_3)_{3-n} - Si(H)_n (C_2H_5)_{3-n} - Si(H)_n (C_5H_5)_{3-n}$ 

 $(n=1\sim3)$ , - SiH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)などのケイ素原子1個だけ含有する

ヒドロシリル基、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H,

- Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

 $- Si(CH_3)_2 NHSi(CH_3)_2 H$ ,  $- Si(CH_3)_2 N[Si(CH_3)_2 H]_2$ ,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC} = \text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}. \end{array}$$

【0042】などのケイ素原子を2個含む基、 【0043】

【化20】

$$\begin{array}{cccc}
R & R & R \\
I & I & I \\
Si - 0 \rightarrow_{m} & Si \rightarrow_{n} H \\
I & R & R
\end{array}$$

23

【0044】 (式中、RはH, OSi(CH, ),および炭素数が  $101\sim10$ の有機基より選ばれる基であり各々のRは同じでも異なっていてもよい。m, nは正の整数で、且つ $2\leq m+n\leq50$ )

[0045]

【化21】

$$R = \begin{cases} (0 - \begin{cases} R \\ i \end{cases}) \xrightarrow{m} R \\ (0 - \begin{cases} R \\ i \end{cases}) \xrightarrow{n} R \end{cases}$$

(R, m, n は上記に同じ)

【0046】(式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、

【0048】(式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、nは0または正の整数で、且つ2≦m+n≦50)などで示される鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ハイドロジェンシロキサンより誘導された基などが挙げられる。上記の各種のヒドロシリル基のうち、本発明のヒドロシリル基含有化合物の、(A)成分に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点から、ヒドロシリル基を構成する基の部分の分子量は500以下が望ましく、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、下記のものがものが好ましい。

【0049】 【化23】

$$CH_3 = \begin{pmatrix} CH_3 \\ O - \dot{S}i \xrightarrow{\rightarrow}_{F} & OSi(CH_3)_3 \\ H \\ CH_3 = \begin{pmatrix} O - \dot{S}i \xrightarrow{\rightarrow}_{Q} & OSi(CH_3)_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}$$

【0050】 (式中、pは正の整数、qは0または正の 整数であり、かつ2≦p+q≦4)

[0051]

【化24】

26

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
-Si \\
\hline
CH_2 \\
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

【0052】同一分子中にヒドロシリル基含有基が2個以上存在する場合には、それらは互いに同一でも異なっても構わない。(B)成分中に含まれるトータルのヒドロシリル基の個数については、少なくとも、1分子中に2個あれば良いが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明のヒドロシリル基含有化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有40する化合物((A)成分)と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分の安定性が悪くなり、そのうえ、硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ボイドやクラックの原因となる。(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、低分子量のものから重合体に

いたる各種の化合物を用いることができる。具体的に例示すると、式 (VI)

[0053]
[(
$$\pm 25$$
]

R'

|

(X-CH<sub>2</sub>CH - R<sup>2</sup> - 0) - R<sup>3</sup>

(VI)

【 0 0 5 4 】 (式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R', R', R'は、式 (II) におけるR', R', R'とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるエーテル結合を有する化合物、式 (VII)

[0055]

【化26】

【0056】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個 以上有する基、R¹, R¹, R¹は、式(III)におけるR¹, R', R'とそれぞれ同じものを用いることができる。)で\*

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
| \\
(X - CH_{2}CH)_{\bullet} - R^{5}
\end{array}$$

\*表されるエステル結合を有する化合物、式(VIII)

28

[0057]

【化27】

(IIIV)

※化水素系の化合物、さらに、式(IX)

【0058】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個 以上有する基、R¹、R¹は、式(IV)におけるR¹、R¹とそ れぞれ同じものを用いることができる。)で表される炭※

[0059] 【化28】

$$(X - CH_2CH - R^2 - OCO)_{\bullet} - R^{\bullet}$$
 (IX)

【0060】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個 以上有する基、ピ, ピ, ピは、式(V)におけるピ, R'、R'とそれぞれ同じものを用いることができる。)で 表されるカーボネート結合を有する化合物を挙げること ができる。

【0061】(B)成分として有機重合体を用いる場 合、重合体は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は5 00~5000の任意のものが好適に使用できるが、 500~2000のものが特に好ましい。(B)成分 のヒドロシリル基は、分子末端にあっても分子中にあっ ても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作 製する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長 くなるので好ましい。(B)成分の製造方法としては特 に制限はなく、任意の方法を用いればよい。例えば、

(i)分子内にSi-Cl基をもつ有機化合物をLiAlH, Na BH、などの還元剤で処理して該化合物中のSi-Cl基をSi -H 基に還元する方法、(ji)分子内にある官能基Xを Y及びヒドロシリル基を同時にもつ化合物とを反応させ る方法、(iii)アルケニル基を持つ有機化合物に対して 少なくとも2個のヒドロシリル基を持つポリヒドロシラ ン化合物を選択ヒドロシリル化することにより、反応後 もヒドロシリル基を該化合物の分子中に残存させる方法 などが考えられる。これらのうち (iii)の方法が特に好 ましい。

【0062】(A)成分と(B)成分の組合せとして は、任意のものを組み合わせることができるが、(A) 体であることが好ましく、そのなかでも、(A)成分が ポリプロピレンオキシド系重合体であることが好まし い。(A)成分と(B)成分の両方が低分子量化合物で あると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり、脆くな るのでプリント基板耐熱マスキングテープ用硬化性組成 物としては好ましくない。

【0063】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化 30 触媒としては、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボ ンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化 白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン 等との錯体、白金-オレフィン錯体 {例えば、Pt(CH。=C Ӊ), (PPh,), Pt(CH, =CH,), Cl, ; 白金 – ビニルシロキサ ン錯体{例えば、Pt』(ViMe, SiOSiMe, Vi)』、Pt〔(MeV iSiO)、〕。 〉:白金-ホスフィン錯体{例えば、Pt(PPh <sub>3</sub>)、、Pt(PBu<sub>3</sub>)、 } ;白金-ホスファイト錯体(例え ば、Pt〔P(OPh, 〕、) (式中、Meはメチル基、Buはブチ ル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、m、nは 持つ有機化合物と分子内に上記官能基と反応する官能基 40 整数を表す)、ジカルボニルジクロロ白金、また、アシ ュビー (Ashby)の米国特許第3159601および、3 159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複 合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第322 0972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒 も挙げられる。さらに、モディック (Modic)の米国特許 第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オ レフィン複合体も本発明において有用である。また、白 金化合物以外の触媒の例としては、RhC1(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RhC l, RhlAl, O, RuCl, IrCl, FeCl, AlCl, PdCl, 2H 成分と(B)成分のいずれか一方または両方が有機重合 50 20, NiCl2, TiCl。等が挙げられる。これらの触媒は単

独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触 媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白 金-アセチルアセトナート錯体、白金-ビニルシロキサ ン錯体が好ましい。

29

【0064】触媒量としては特に制限はないが、(A) 成分中のアルケニル基 1 mol に対して 10<sup>-1</sup>~10<sup>-8</sup> mo 1の範囲で用いるのがよい。好ましくは10-3~10-6 molの範囲で用いるのがよい。10-8mol より少ないと 硬化が充分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一 般に高価で腐蝕性であり、また、水素ガスが大量に発生 10 して硬化物が発泡してしまう場合があるので10<sup>-1</sup>mol より多量に用いない方がよい。本発明においては、硬化 性組成物が貴金属触媒を用いた、アルケニル基に対する Si-H 基の付加反応によって硬化するので、硬化速度が 非常に速く、ライン生産を行なう上で好都合である。

【0065】(B)成分であるヒドロシリル基含有化合 物を上記の選択ヒドロシリル化により製造する場合、反 応後にも(B)成分中にヒドロシリル化触媒が含まれて いるので、一般にその安定性が良好でなく、長期間放置 したり、湿分が混入したりするとSi-H基のSi-OH基へ の転化が起こり、粘度増大やゲル化等の現象が見られ る。従って、(B)成分の中に貯蔵安定性改良剤を含有 させることが好ましい。このような化合物としては、脂 肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有 機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過 酸化物などを好適に用いることができる。具体的には、 ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、2 -ペンテンニトリル、2、3-ジクロロプロペンなどが 挙げられ、特に、ポットライフ/速硬化性の両立という 点でチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけ ではない。貯蔵安定性改良剤の使用量は(A)成分及び (B) 成分に均一に分散する限りにおいて、ほぼ任意に 選ぶことができるが、(B)成分のSi-H基含有化合物 1 molに対し、10-6~10-1 molの範囲で用いることが 好ましい。これは、10-6mol未満では(B)成分の貯 蔵安定性が充分に改良されず、10<sup>-1</sup>mo]を越えると硬 化を阻害するからである。貯蔵安定性改良剤は単独で用 いても、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0066】本発明の(D)成分である表面タック改質 剤としては、不飽和高級脂肪酸とアルコールとのエステ ルを主成分とするエステル化合物、または結晶性を有す る分子量1000~20000のオリゴマー類が挙げら れ、これらは、本組成物の硬化後の表面タックを消失さ せる顕著な効果を持っている。エステル化合物の具体例 を挙げると、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エ レオステアリン酸、リカン酸、リシノール酸、アラキド ン酸などの高級不飽和脂肪酸と、メタノール、エタノー ル等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレ ングリコール、ブチレングリコール等の2価アルコー ル、トリメチロールプロバン、グリセリン、トリメチロ 50 下で環状ポリハイドロジェンシロキサン

ールエタン等の3価アルコール、ペンタエリスリトール 等の4価アルコール、ソルビッド等の6価アルコール、 ケイ素原子に結合した有機基を介して水酸基を有する有 機ケイ素化合物などから選択されるアルコールとの反応 縮合物からなるエステル化合物がある。上記のように、 不飽和高級脂肪酸とアルコールとを縮合反応させて

(D) 成分を製造してもよいが、(D) 成分として実用 上、安価で、簡便で最も好ましいのは、不飽和高級脂肪 酸とグリセリンとのエステルであるトリグリセリルエス テルを主成分とする亜麻仁油、桐油、大豆油、ヒマシ 油、脱水ヒマシ油、魚油、麻実油、綿実油、トール油等 の天然不飽和油脂である。

【0067】オリゴマー類の具体例としては、その主鎖 骨格がポリカプロラクトン、ポリテトラメチレングリコ ールのような結晶性を有する分子量1000~2000 Oのオリゴマー類が挙げられる。(D)成分の使用量 は、前記(A)+(B)成分100重量部に対して0. 1~50重量部の範囲が望ましい。その理由は(D)成 分が0.1重量部より少ないと硬化後の表面タック消失 20 の効果が十分でなく、また50重量部より多いと本組成 物の硬化後の物性が著しく低下するためである。

【0068】本発明の硬化性組成物には必要に応じて、 充填削、酸化防止削、紫外線吸収削、顔料、界面活性 剤、可塑剤、シランカップリング剤などを適宜添加して よい。前記充填剤の具体例としては、例えばシリカ微粉 末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜 鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム、カーボンブラックな どが挙げられる。

[0069]

【実施例】次に実施例により本発明の組成物を具体的に 説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定される ものではない。

### 合成例1

特開昭53-134095に開示された方法に従って、 末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピ レンを合成した。平均分子量3000であるポリオキシ プロピレングリコールと粉末苛性ソーダを60℃で撹拌 し、ブロモクロロメタンを加えて、反応を行い、分子量 を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、11 0℃で末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アル ミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポ リオキシプロピレンを合成した。このポリエーテルの平 均分子量は7960であり、ヨウ素価から末端の92% がオレフィン基であった。E型粘度系による粘度は13 0ポイズ (40℃) であった。

【0070】合成例2

200mlの4つ口フラスコに、3方コック付冷却管を、 均圧滴下ロート、温度計、マグネチック・チップ、ガラ スストッパーを取りつけたものを用意した。N,雰囲気

31 [0071] 【化29】 Н ← Si − 0 → CH<sub>3</sub>

【0072】(信越化学株式会社製、LS 8600)12. 03g(50mmol)及びトルエン20mlをフラスコ内に 10 合成例1で得た有機重合体((A)成分)、合成例2で 仕込んだ。1, 9-デカジエン2. 76g(20mmo 1)、塩化白金酸触媒溶液(H, PtCl。・6H, 0 1 g をエタ ノール1g、1,2-ジメトキシエタン9gに溶かした 溶液)20μ1をトルエン30mlに溶解したものを滴下 ロート内へ仕込んだ。フラスコを50℃のオイルバスに つけ、N、雰囲気下にて該トルエン溶液をフラスコ内へ 2時間かけて滴下した。滴下終了後50℃でさらに1時 間反応させた時点で、IRスペクトルを測定したとこ ろ、1640 cm<sup>-1</sup>の付近のオレフィンの吸収が完全に消 失していたのでとの時点で反応を終了した。反応が終了 20 面を指触により表面タックを調べ、結果を表1に示し した該トルエン溶液を塩化アンモニウム飽和水溶液(1 00m1×2)、交換水(100m1×1)で洗浄後、Na.5 O,で乾燥した。Na, SO,を濾過して取り除き、ベンゾチア ゾール (13 μ 1、0.12 mmo]) を加え、揮発分をエ バポレートして除去後、80℃で減圧脱気することによ り9.11gの無色透明の液体を得た。該炭化水素系化

合物中のヒドロシリル基は2170cm<sup>-1</sup>の強い吸収とし て確認された。また300MHz のNMR でSi-Hのピー クとSi-CH, とのプロトンの強度比(実測値0.2 16)と計算上の強度比を比較することによって該化合 物は平均して下記式の構造を有する〔n = 1 (MW=998)が 53%、n=2(MW=1377)が47%〕混合物であること がわかった。これをもとに単位重量中のSi-H基の数 を計算すれば0.769mo1/100gであった。 【0073】実施例1~8

得たSi-H基含有化合物((B)成分)、ヒンダード フェノール系酸化防止剤(チバガイギー社製イルガノッ クス1010)、1%塩化白金酸触媒溶液((C)成 分)、(H, PtCl<sub>6</sub>・6H, 0 1.0gをエタノール99gに 溶解したもの)、チアゾール、及び表面タック改質剤 ((D)成分)を表1に示す量を計量し、よく混合した 後、減圧下脱泡した。脱泡後の組成物を約2mm厚の型枠 の中に流し込み、130℃のオーブン中で10分間硬化 させ、シート状硬化物を作成した。得られたシートの表 た。

【0074】比較例1

表面タック改質剤を用いない以外は実施例1と同様に行 い、結果を表1に併せて示した。

[0075] 【表1】

### [0076]

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、表1の結果からも明かなように、硬化後の表面タックが大巾に改善されることがわかる。表面タックが大巾に減少されること\*

40\* により、シーリング材、密封剤、塗料、コーティング 剤、注型用ゴム及びブリント基板用耐熱マスキングテー プ等の広汎な用途に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> C 0 9 K 3/10 識別記号 庁内整理番号 G 9159-4H

FΙ

技術表示箇所